

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Reio Praats

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE RAUD- JA
KOOBALTFTALOTSÜANIINIGA MODIFITSEERITUD KARBIIDSET
PÄRITOLU SÜSINIKMATERJALIDEL**

Bakalaureusetöö

12 EAP

Keemia õppekava (180 EAP)

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2016

SISUKORD

SISSEJUHATUS	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	4
1.1. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	4
1.2. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud süsinikmaterjalidel	5
1.3. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel	8
2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD.....	10
3. EKSPERIMENDI METOODIKA	12
3.1. Karbiidset päritolu süsinikmaterjalide valmistamine alumiiniumkarbiidist.....	12
3.2. Kasutatud materjalid ja nende ettevalmistamine	12
3.3. Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimine pöörleva ketaselektroodi meetodil	13
3.4. Katalüsaatormaterjalide pinna ja koostiseuuringute läbiviimine.....	13
4. TULEMUSED JA ARUTELU	15
4.1. Katalüsaatormaterjalide pinna- ja koostiseuuringud	15
4.2. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine FePc/CDC ja CoPc/CDC modifitseeritud elektroodidel aluselises keskkonnas	20
4.3. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine FePc/CDC ja CoPc/CDC modifitseeritud elektroodidel happelises keskkonnas.....	24
KOKKUVÕTE.....	29
SUMMARY.....	30
KASUTATUD KIRJANDUS.....	31

SISSEJUHATUS

Kaasaegse ühiskonna soov vähendada keskkonnareostust ja inimeste suurem teadlikkus säästva tarbimise osas on viinud taastuvenergeetika ja selle uudsete tehnoloogiate järjest suureneva populaarsuse ning rakendusteni. Ühena paljudest taastuvenergia allikatest on viimasel ajal kõrgendatud tähelepanu all olnud madalatemperatuurilised kütuseelemendid. Kütuseelement on seade, mis muundab keemilise energia elektri- ja soojusenergiaks. Peamisteks madalatemperatuurseks kütuseelementideks on prootonvahetusmembraaniga ning anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendid, mille ühtedeks eelisteks loetakse madalaid emissioonitasusid ja kõrget efektiivsust.

Üheks kütuseelementides kulgevaks reaktsiooniks on hapniku elektrokeemiline redutseerumine. Parimaks hapniku redutseerumise katalüsaatoriks kütuseelementides on plaatina ja selle sulamid. Kuid selle metalli vähene leidumine maakoos ja plaatina kõrge hind viib üles ka kütuseelementide turuhinna. Lisaks peab katalüsaatormaterjal praktilisteks rakendusteks olema stabiilne, mis on plaatinal põhinevate katalüsaatorite üheks peamiseks probleemiks. Seega plaatina kõrge hind ja ebapiisav stabiilsus on peamised põhjused, miks tehakse pingutusi leidmaks alternatiivseid mitte-väärismetallkatalüsaatoreid, eelkõige erinevaid süsinikmaterjalidel baseeruvaid katalüütiliselt aktiivseid materjale.

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist MN_4 -makrotsükliliste ühenditega nagu raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel. Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat ja pöörleva ketaselektroodi meetodit. Katalüsaatormaterjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks kasutati läbistuselektronmikroskoopia, skaneeriva elektronmikroskoopia ning röntgenfotoelektronspektroskoopia meetodeid.

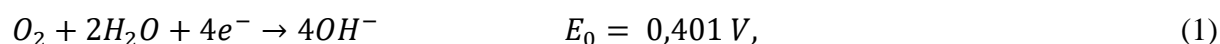
Töö eesmärgiks oli uurida raud- ja koobaltftalotsüaniinidega modifitseeritud süsinikmaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel leeliselises ja happelises keskkonnas.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

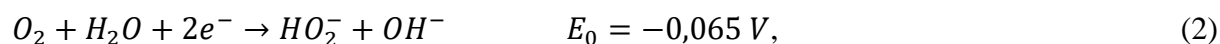
1.1. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine leiab rakendust peamiselt metall-õhk patareides ning kütuseelementides, mille tõttu on antud reaktsiooni ja selle tarvis kasutatavaid katalüsaatormaterjale laialdaselt uuritud [1–4]. Hapniku redutseerumise reaktsioon on eelkõige tähtis madalatemperatuuriliste kütuseelementide, nagu prootonvahetusmembraaniga ja anioonvahetusmembraaniga kütuseelementide seisukohast [5]. Peamine probleem madalatemperatuuriliste kütuseelementide puhul on hapniku kõrge reaktsioonibarjäär, mis põhjustab aeglast hapniku elektrokeemilist redutseerumist [6]. Lisaks mõjutavad seda reaktsiooni lahuse pH, elektroodimaterjali omadused ning elektroodipotentsiaal. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist on uuritud erinevatel katalüsaatormaterjalidel nagu näiteks väärismetallidel, süsinikmaterjalidel ning metallioksiididel, kuid sobivat lahendust pole seni leitud [1,4]. Hapniku elektrokatalüütilise redutseerumine saab toimuda kaheelektroonse või neljalektroonse protsessina, mis kulgevad aluselises keskkonnas vastavalt:

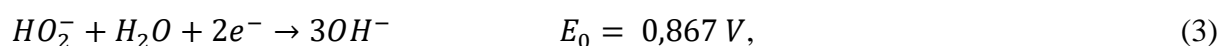
neljalektroniline reaktsioonitee



või kahelektroniliselt peroksiidi tekke kaudu



mis võib elektrokeemiliselt edasi redutseeruda

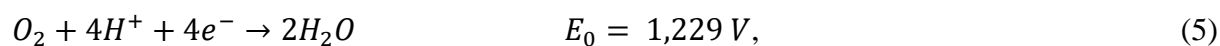


või katalüütiliselt laguneda

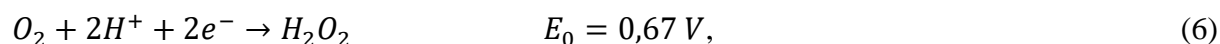


vastavad reaktsiooni happelises keskkonnas:

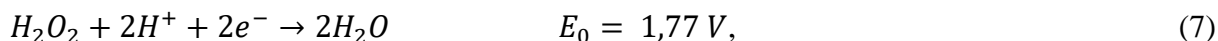
neljalektroniline reaktsioonitee



või kahelektroniliselt peroksiidi tekke kaudu



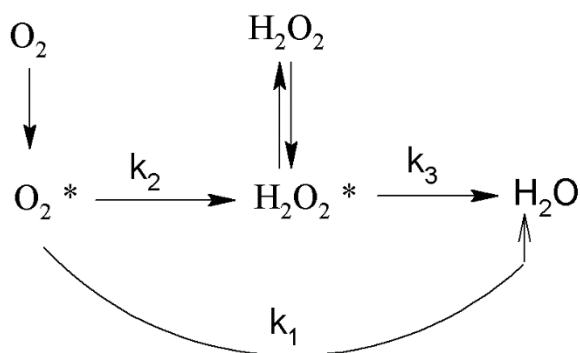
mis võib elektrokeemiliselt edasi redutseeruda



või katalüütiliselt laguneda



Elektrokeemilise hapniku redutseerumisreaktsiooni kiirus on limiteeritud O=O sideme kõrge dissotsiatsioonibarjääri tõttu ning seepärast kasutatakse selle reaktsiooni kiirendamiseks katalüsaatoreid. Otsese neljalektronilise protsessi katalüüsiks kasutatakse eelkõige pallaadiumit ja plaatina ning neil metallidel põhinevaid sulameid. Kaheelektroniline protsess toimub seevastu paljudel elektrodimaterjalidel, kuna H_2O_2 dissotsiatsioonienergia on märksa madalam [6,7]. Joonisel 1 on toodud O_2 redutseerumise skeem happelises keskkonnas [8]:



Joonis 1: Hapniku elektrokeemilise redutseerumise üldskeem happelises keskkonnas. k_i tähistab kiiruskonstante ning * tähistab adsorbeerunud olekus hapnikku ja vesinikperoksiidi.

1.2. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud süsinikmaterjalidel

Kütuseelementides seni enim kasutatud ning elektrokatalüütiliselt aktiivseimaks katalüsaatoriks on plaatina, kuid selle kasutamist limiteerib vähene leiduvus maakoos ja selle metalli kõrge hind. Kirjanduse andmetel aitab plaatina hapnikku redutseerida neljalektronilist reaktsiooniteed pidi nii happelises kui ka aluselises lahuses. Enamik teisi katalüsaatormaterjale soodustavad aga kaheelektronilist reaktsiooniteed läbi vesinikperoksiidi tekke, eelkõige kõrge hapniku dissotsiatsioonienergia tõttu. Lisaks on vaja katoodile kanda suur kogus plaatina, et saavutada piisav hapniku redutseerumise aktiivsus. Peale selle

limiteerib plaatinal põhinevate katalüsaatormaterjalide kasutamist nende suhteliselt madal stabiilsus ja ka võimalik mürgistus CO ja metanooli juuresolekul [9–12].

Eelnevalt mainitud probleemide tõttu ongi vaja leida alternatiivne katalüsaatormaterjal asendamaks plaatinal põhinevad katalüsaatorid. Selleks on uuritud erinevaid materjale, sealhulgas näiteks siirdemetalle ja nende okside, metallikarbiide ja heteroatomitega dopeeritud süsiniknanomaterjale [13–18].

Alates MN_4 -makrotsükliliste ühendite esmakordsest rakendamisest hapniku redutseerumise katalüsaatoritena Jasinski poolt 1964. aastal, on metalloftalotsüaniine laialdaselt uuritud [19]. Kuigi alternatiivina on katsetatud ka palju erinevaid kompleksüsteeme, siis mingisugustki aktiivsust ja stabiilsust hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel on näidanud vaid N_4 kompleksiga ühendid [20]. Suurimad MN_4 -makrotsüklite kompleksid on ftalotsüaniinid ja porfüriinid ning nende derivaadid. MN_4 -makrotsüklilised kompleksid koosnevad tsentraalsest metalliaatomist ja selle ümber olevatest kelaatsetest lämmastikuaatomitest (N_4). Need on suhteliselt odavad ning neil on kõrge elektrokatalüütiline aktiivsus nii aluselises kui ka happelises keskkonnas [21–27]. Sõltuvalt MN_4 -makrotsüklilisest ühendist, võib hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel toimuda nii kahe- kui ka neljaelektroniline üleminek või $2+2$ elektroniline hapniku redutseerumine, mis tegelikult tähendab, et tekivad nii H_2O kui ka vesinikperoksiid, mis redutseeritakse edasi veeks [20]. Mitmed autorid on täheldanud, et hapniku elektrokatalüütiline redutseerumine MN_4 -makrotsükliliste ühendite puhul oleneb tsentraalse metalliaatomi omadustest. Näiteks raudftalotsüaniini korral on eelistatud neljaelektroniline hapniku elektrokeemiline redutseerumine, kuid Co, Cu ja Ni MN_4 -makrotsükliliste ühendite korral on eelistatud kaheelektroniline reaktsioonitee [20,28,29]. Samas on ka koobaltftalotsüaniinil põhinevate katalüsaatormaterjalide korral täheldatud neljaelektronilist hapniku elektrokeemilist redutseerumist [30].

MN_4 -makrotsükliliste ühendite katalüütilist aktiivsust seostatakse tihti $M(III)/(II)$ komplekside redokspotentsiaaliga. Mida positiivsem on $M(III)/(II)$ kompleksi redokspotentsiaal, seda suurem on katalüsaatori katalüütiline aktiivsus. Hapniku molekuli ja MN_4 -makrotsükli tsentraalse aatomi vahelised interaktsioonid nõrgendavad O-O sidet, mis on selle sideme lõhkumise üheks aluseks. Antud juhul peab olema metalliaatom $M(II)$ kujul, kuid kui see on $M(III)$ vormis, siis on vajalik eelnev redutseerumine. Hapniku elektrokatalüütiline redutseerumine algab $M(II)/(III)$ redokspotentsiaalide lähedastel potentsiaalidel ning sõltuvus

pH-st sarnaneb M(II)/(III) redokspaarile, kui süsteemist puudub hapnik. M(II)/(III) redokspotentsiaal peab olema mõõdetud täpselt samades tingimustes kui on teostatud hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised, kuna M(II)/(III) redokspaar on pH-st sõltuv [31,32]. Kui makrotsüklilise katalüsaatori metall redutseerub aga M(II) vormist M(I) vormi, siis neljaelektroniline elektrokeemilise redutseerumise protsess asendub kaheelektronilisega, sellega väheneb katalüsaatori aktiivsus ning suureneb ka vesinikperoksiidi tekkimine [32]. Peale tsentraalse metalli on kirjanduse andmetel oluline roll katalüsaatorite aktiivsuse ja stabiilsuse tagamisel ka MN₄-makrotsüklis olevatel lämmastiku ligandidel, kuigi täpsed aktiivtsentrite koostisosad ei ole teada [33,34]. M(II)/(III) redoksprotsessis on oluline roll ka katalüsaatorikandjal, millele on MN₄-makrotsükliline ühend kantud [35].

Katalüsaatorikandjatena on mitmetes hapniku elektrokeemilise redutseerumise uuringutes kasutatud süsiniknanotorusid, grafeeni, Ketjen Black'i ja Vulcan XC72 suurepinnalist süsinikmaterjali, millele on adsorbeerunud MN₄-makrotsüklilised ühendid [36–40]. Need ühendid, eriti metalloftalotsüaniinid adsorbeeruvad süsinikmaterjalile tugevasti tänu mittekovalentsetele π - π interaktsioonidele [37,41].

Metalloftalotsüaniinide peamiseks puuduseks on nende vähene stabiilsus hapniku redutseerumisel. Kõrgema aktiivsuse saavutamiseks kasutatakse eelkõige MN₄-makrotsükliliste ühendite töötlemist kõrgemal temperatuuril (pürolüüs) inertgaasi keskkonnas [24]. Esimesena avastasid pürolüüsi kasuliku mõju sellist tüüpi katalüsaatoritele Jahnke jt, kelle poolt saadud tulemused panid aluse pürolüüsi parameetrite optimeerimise uuringutele [42]. Katalüsaatormaterjali jaoks vajaliku stabiilsuse ja aktiivsuse tõstmiseks viiakse pürolüüs reeglina läbi temperatuuridel vahemikus 550–950 °C, kuid optimaalne temperatuur oleneb kasutatud MN₄-makrotsüklilisest ühendist [21,43,44]. Van Veeni kohaselt saavutavad MN₄-makrotsüklilised ühendid kõrgeima katalüütilise aktiivsuse 600 °C juures ning selle temperatuuri juures ei toimu veel täielikku makrotsükli lagunemist [45]. Pigem toimub seal ligandi modifikatsioon ja kõrgem stabiilsus saavutatakse tänu süsinikmaterjalile kinnitunud ligandidele [45]. Yeageri uuringute kohaselt algab siirdemetallide makrotsükliliste ühendite lagunemine juba 400 °C juures ning 800 °C juures on terve makrotsükkel lagunenuks ning metall ei ole enam seotud lämmastiku ligandaatomitega. Selle asemel metalliioonid adsorbeeruvad süsiniku pinnale, mis samuti sisaldab lämmastikku. Yeageri arvates on see katalüütiliselt aktiivseks tsentriks hapniku elektrokeemilises redutseerumisreaktsioonis [45]. Wiesener on välja pakkunud, et adsorbeerunud metalli makrotsüklite ioonid soodustavad

MN₄-makrotsükliite lagundamist ja erilise struktuuriga elektrokatalüütiliselt aktiivse süsinikmaterjali tekkimist [46]. Samuti väitis ta, et metall on antud juhul ainult vahelüli ja ei oma erilist rolli hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel [46]. Vaatamata põhjalikule uurimustööle pürolüüsi temperatuurisõltuvuse alal, ei ole keemikud antud valdkonnas üksmeelt leidnud [30,47]. Osades uuringutes väidetakse, et pürolüüs ei muuda MN₄-makrotsükliiliste ühendite sisemist struktuuri ning see käitubki katalüütiliselt aktiivse tsentrina [48].

Zagal on täheldanud, et koobaltkompleksid on stabiilsemad kui raudkompleksid, kuid raudkompleksidel on kõrgem katalüütiline aktiivsus [20]. Hoolimata suurest uurimustööst, pole suudetud täpselt tuvastada, millised muutused toimuvad katalüütiliselt aktiivsete tsentrite struktuuriga pürolüüsil ning milline on see tsenter pärast kuumtöötlemist [49]. Ühelt poolt arvatakse, et MN₄ tsenter on vastutav paranenud katalüütilisele aktiivsusele, teiselt poolt arvatakse, et tekkinud lämmastiku heteroaatomid käituvad katalüütilise tsentrina [46,50,51]. Kuid on kindlaks määratud erinevate lämmastikku sisaldavate rühmade suurenenud katalüüsiv võime MN₄-makrotsükliiliste ühendite töötlemisel pürolüüsi käigus [46,52]. MN₄-makrotsükliiliste ühendite metalliaatomil on suur mõju hapniku elektrokeemilise redutseerumisreaktsiooni katalüüsimisele happelises keskkonnas ning arvatakse, et lämmastik ei mõjuta seda nii oluliselt [52,53]. Seevastu leeliselises keskkonnas tõstab katalüütilist aktiivsust arvatavasti lämmastikutsentri ja metalliaatomi koosmõju [53,54].

1.3.Hapniku elektrokeemiline redutseerumine karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel

Peale MN₄-makrotsükliiliste ühendite on elektrokatalüütiliselt aktiivse katoodimaterjali sünteesil oluline ka süsinikmaterjal, millele need makrotsükliilised ühendid seondatakse. Peamiseks alusmaterjaliks katalüsaatorites on suurepinnaline süsinik, kuna seda on lihtne modifitseerida [55,56]. Katalüsaatorikandjana on uuritud väga paljusid erinevat tüüpi süsinikmaterjale, näiteks süsinikaerogeele, süsiniktahma (*carbon black*), aktiivsütt, grafiitset nanofiibrit, süsiniknanotorusid ja grafeeni [57–65]. Peale eelnimetatute võib sinna lisada veel karbiidset päritolu süsinikmaterjalid (*carbide-derived carbons*, CDC), kuna neil on kõrge eripind, hea elektrijuhtivus ning korrosioonikindlus. CDC materjalide eripind on umbes 1000 kuni 2000 m²g⁻¹ [66]. CDC materjalide üheks suurimaks eeliseks teiste süsinikmaterjalide ees on lisaks suurele eripinnale ka võimalus optimeerida pooride suurusjaotust ning ruumala,

varieerides selleks sünteesi temperatuuri (vahemikus 400 kuni 1200 °C) ning lähtematerjaliks olevat metallikarbiidi. CDC sünteesiks kasutatavateks karbiidideks on reeglina näiteks ränikarbiid, molübdeenkarbiid, boorkarbiid, alumiiniumkarbiid jpt [66]. Lisaks neile on CDC materjalide suureks eeliseks nende omaduste täpne reprodutseerimine ning ka see, et tekkinud süsinikmaterjal on vähe lisandeid [67,68]. Karbiidset päritolu süsinikmaterjale saab sünteesida väga erineva kujuga: nanotünnidena, sibulakujulisena, korrapäraste mesopoorsete struktuuridena ja vahtudena [67–70]. Varasemad uurimused on näidanud, et hapniku elektrokatalüütiline redutseerumine sõltub suurel määral karbiidi lähtemetallist ning see mõjutab eelkõige kristallilisust, poorsust, mikro- ja mesopoorset pindala, poori ruumala, poorijaotust ja materjali eripinda hapniku redutseerumisel [71–74]. Enamik uurimustööd CDC materjalide elektrokatalüütilise aktiivsuse kohta on tehtud happelises keskkonnas ning aluselise kohta on informatsiooni vähe [54,74–76].

2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD

Pöörleva ketaselektroodi meetod on üks väheseid konvektiivseid süsteeme, kus hüdrodünaamilised ja difusiooni võrrandid on piisava täpsusega lahendatavad [77]. Antud meetodi uurimisel kasutatakse pöörlevat ketaselektroodi, mis on kokku pandud isolatsioonimaterjalist (näiteks teflon), mille sisse on surutud elektrodimaterjal. Elektroodi pöörlemine tekitab selle pinnale ühtlase difusioonikihi, mille paksus on avaldatav võrrandiga:

$$\delta_d = 1,61 D^{1/3} v_{kin}^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (9)$$

kus δ_d tähistab difusioonikihi paksust, D on aine difusioonikonstant, v_{kin} on lahuse kinemaatiline viskoossus ning ω elektroodi pöörlemiskiirus. Võrrandist (9) saab tuletada avaldise piirilise difusioonivoolu tiheduse (j_d) jaoks (10), kui tegemist on piirilise difusiooniga ning sellega kaasneb n elektroni ülekandumine:

$$j_d = 0,62 n F C^0 D^{2/3} v_{kin}^{-1/6} \omega^{1/2}, \quad (10)$$

kus C^0 tähistab aine kontsentratsiooni lahuses [77]. Võrrand on avaldatav, arvestades ainsa muutujana pöörlemiskiirust, kujul:

$$j_d = B \omega^{1/2}. \quad (11)$$

Eelneva võrrandi puhul peab eeldama, et tegemist on puhtalt difusioonilise limitatsiooniga ja j , $\omega^{1/2}$ graafiliseks kujuks on sirge, mis läbib koordinaatide alguspunkti. Tavaliselt alluvad mõõdetavad voolud segakineetikale ning sellisel juhul tuleb arvestada kontsentratsioonipolarisatsiooni, mille puhul saab kasutada järgmist võrrandit:

$$j_{kin} = \frac{j_d j}{(j_d - j)}, \quad (12)$$

kus j on eksperimentaalne voolutihedus ning j_{kin} on kineetiline voolutihedus. Eelnevast avaldisest saab avaldada võrrandi:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{kin}} + \frac{1}{j_d}. \quad (13)$$

Pöördumatu esimest järku reaktsiooni korral saab kineetilise voolu tihedust esitada järgnevalt:

$$j_{kin} = n F k C^0, \quad (14)$$

kus k tähistab vastaval elektrodipotentsiaalil heterogeense laenguülekande kiiruskonstanti.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{kin}} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (15)$$

Avaldis (15) on Koutecky-Levichi võrrand, mille saab avaldada võrranditest (11-13). Hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel aitab antud meetod tuvastada tekkivad osakesed ehk vesinikperoksiidi või vee tekkimise redutseerumise käigus.

Antud võrrandit saab kasutada kineetiliste voolutiheduste määramiseks sõltuvalt elektroodi potentsiaalst kui teostatakse mõõtmised mitmel pöörlemiskiirusel ning ekstrapoleeritakse $1/j$, $1/\omega^{1/2}$ teljestikus saadud sirged lõpmatu pöörlemiskiiruseni ($1/\omega^{1/2} = 0$).

Eelnevatest avaldistest saab tuletada järgmise võrrandi:

$$j = \frac{nFkC^0}{1+k\delta_d/D} \quad (16)$$

Koutecky-Levichi võrrandi ning kiiruskonstandi k sidumisel eksperimendi tingimustega saab määrata, millal on tegemist aeglase massi- ja laenguülekanega. Kui $k\delta_d/D \ll 1$, siis on tegu kineetilise limitatsiooniga, kui $k\delta_d/D \gg 1$, on limiteeriv difusiooni staadium. Pöörlevat ketaselektroodi saab kasutada kineetiliste parameetrite leidmiseks, kui $k\delta_d/D < 1$ [77].

3. EKSPERIMENDI METOODIKA

3.1. Karbiidset päritolu süsinikmaterjalide valmistamine alumiiniumkarbiidist

Karbiidset päritolu süsinikmaterjalid on valmistatud Skeleton Technologies OÜ poolt alumiiniumkarbiidist, mida töödeldi kõrgel temperatuuril kloori (99,999%) voolus horisontaalses kvartstorus. Reaktsioon, millel põhineb süsinikmaterjali süntees, toimub vastavalt reaktsioonivõrrandile:



Kloorimisreaktsiooni käigus tekkinud ühendist $AlCl_3$ vabaneti kloori liia läbijuhtimisel kvartstorust. Reaktorit puhastati kuumutamise ja jahutamise ajal aeglaselt voolava argooniga. Sünteesitud süsinikmaterjali puhastamiseks kloorijääkidest, töödeldiprodukte vesinikuga 800 °C juures. Saadud materjalid tähistati nende sünteesi partiinumbritega 130614-3 (M.3) ja 040814-5 (M.5).

3.2. Kasutatud materjalid ja nende ettevalmistamine

Sigma-Aldrichist osteti raud(II)ftalotsüaniin ja koobaltftalotsüaniin. Karbiidset päritolu süsinikmaterjal saadi Skeleton Technologies OÜ-st. Karbiidset päritolu süsinikmaterjalideks (CDC) olid partiid 130614-3 (M.3) ja 040814-5 (M.5). Katalüsaatorsuspensiooni valmistamiseks vees kasutati 5% AS-4 OH^- ionomeeri lahust (Tokuyama Corp., Jaapan) või Nafioni (Aldrich) vastavalt leeliselises või happelises keskkonnas. Kõik lahused valmistati Milli-Q veega (Millipore, Inc).

Metallomakrotsükliliste ühendite adsorbeerimiseks süsinikmaterjali pinnale valmistati erinevate suhetega (1:3, 1:1 ja 3:1) raudftalotsüaniini ja koobaltftalotsüaniini ning süsinikmaterjalide 130614-3 (M.3) ja 040814-5 (M.5) suspensioonid 5 ml isopropanoolis ja töödeldi ultrahelivannis 1 tund. Seejärel valati homogeenne suspensioon keraamilisele alusele, mis kuivatati 100 °C juures ning pürolüüsiti toruahjus 800 °C juures 2 tundi inertgaasi (lämmastik) keskkonnas.

3.3. Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimine pöörleva ketaselektroodi meetodil

Pöörleva ketaselektroodi (ingl k *rotating disk electrode*, RDE) eksperimendi tarvis kasutati klaassüsinik elektroode (*glassy carbon*, GC) pindalaga $0,2 \text{ cm}^2$. Klaassüsinikkettad (GC-20SS, Tokai Carbon) vajutati teflonhoidjasse, misjärel elektrodid poleeriti peegelsiledaks 1 ja $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler). Pärast poleerimist asetati elektrodid 5 min ultrahelivanni. Elektrodide ühtlaseks modifitseerimiseks kasutati katalüsaatormaterjalide isuspensioone vesikeskkonnas (4 mg ml^{-1}), mis sisaldas 0,3% AS-4 OH^- ionomeeri või 0,6% Nafionit. Kõiki suspensioone töödeldi 12 tundi magnetsegajal ning 1 tund ultrahelivannis. Pärast ettevalmistusi pipeteeriti $20 \text{ }\mu\text{l}$ suspensiooni $5 \text{ }\mu\text{l}$ kaupa klaassüsinikelektroodi pinnale.

Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmise läbiviimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit (RDE). Elektroodi pöörlemiskiirusteks (ω) olid 4600, 3100, 1900, 960, 610 ja 360 p min^{-1} , mis mõõdeti vastavas järjekorras pöörleva ketta seadme EDI101 ja kiiruse reguleerimiseadmega CTV101 (Radiometer). Mõõtmised tehti potentsiodünaamilisel meetodil potentsiaali laotuskiirusel (v) 10 mV s^{-1} viiekaelalises 100 ml mõõterakus, kus kasutati $0,1 \text{ M KOH}$ lahust (Merck) või $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahust (Merck) toatemperatuuril ($23 \pm 1^\circ\text{C}$). Lahuseid küllastati hapniku (99,999% AGA) või argooniga (99,999% AGA), mille voog tagati kogu mõõtmiste läbiviimise ajaks. $0,1 \text{ M KOH}$ või $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahusest oli klaasfiltril abil eraldatud abielektrood, milleks kasutati Pt-traati. Kõik potentsiaalid mõõdeti võrdluselektroodi suhtes, milleks oli küllastatud kalomelelektrood. Elektrodide polariseerimiseks kasutati potentsiostaati Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B.V., Holland) ja mõõtmisi kontrolliti General Purpose Electrochemical System (GPES) tarkvara abil.

3.4. Katalüsaatormaterjalide pinna ja koostiseuuringute läbiviimine

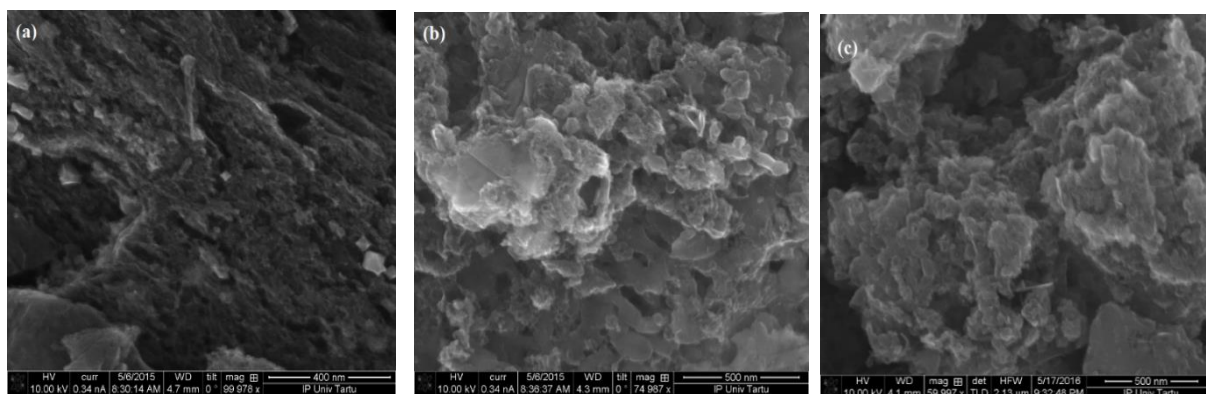
Materjalide pinna morfoloogiat uuriti kõrglahutusega skaneeriva elektronmikroskoobi (*high-resolution scanning electron microscopy*, HR-SEM, Helios 600, FEI) abil. Materjalid kanti ühtlase suspensioonikihina klaassüsinikalustele ning kuivatati õhu käes. Lisaks uuriti materjale läbistuselektronmikroskoobi (*transmission electron microscopy*, TEM) Tecnai 12-ga, mille mõõtmiste läbiviimiseks kanti materjalid isopropanooli lahuses spetsiaalsetele alustele (Agar Scientific, 300 mesh Cu). Mõõtmised teostati 120 kV kiirendaval pingel. Raud- ja koobaltftalotsüaniinidega pürolüüsitud süsinikmaterjalide pinnakoostise uuringuteks kasutati röntgenfotoelektronspektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS)

meetodit. XPS analüüsi jaoks suspendeeriti katalüsaatormaterjalid isopropanoolis, seejärel kanti ühtlase kihina klaassüsinikplaatidele ($1,21 \text{ cm}^2$) ning kuivatati õhu käes. XPS mõõtmised viidi läbi SCIENTA SES-100 spektromeetriga, kus kasutati polükromatiseeritud röntgenkiirgust, mille energiad olid 1253,6 eV (Mg $K\alpha_{1,2}$, FWHM 0,68 eV) ja 1486,6 eV (Al $K\alpha_{1,2}$, FWHM 0,83 eV). Energiaallika võimsus oli 300 W ning rõhk analüüsikambris alla 10^{-9} torri. Ülevaatespektri registreerimiseks kasutati energiavahemikku 800–0 eV, primaarkiire energiat 200 eV ning need mõõdeti sammuga 0,5 eV. Kõrglahutusspektrid registreeriti röntgenkiirgusenergiaga 200 eV ja sammuga 0,1 eV.

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1. Katalüsaatormaterjalide pinna- ja koostiseuuringud

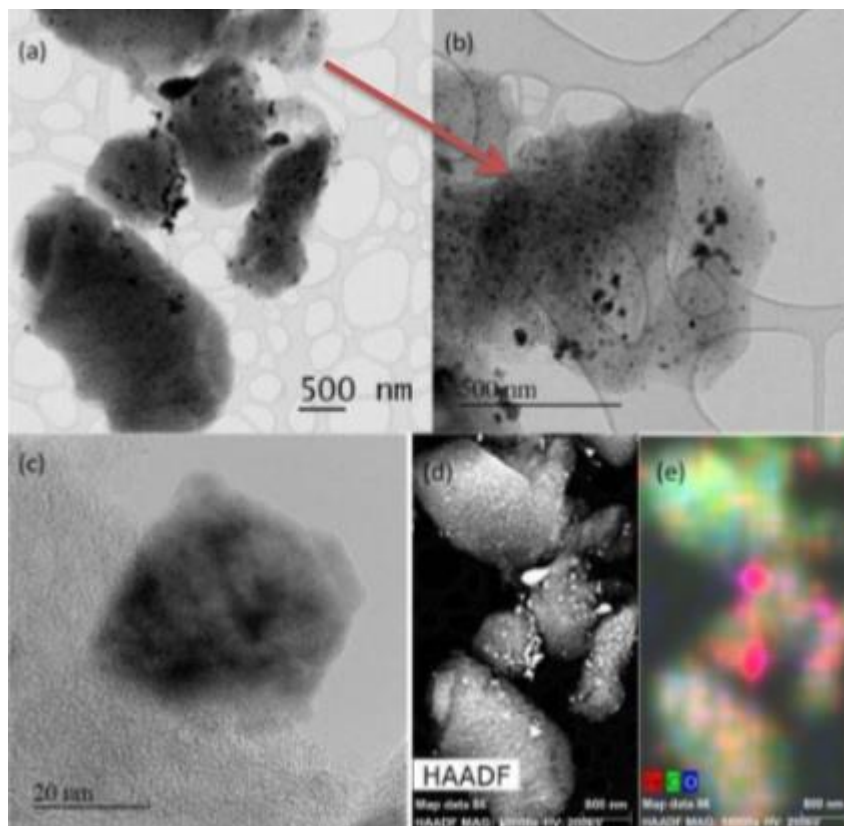
Raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud süsinikmaterjalide pinna morfoloogia uuringuteks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi. Joonisel 2a on toodud materjali M.3/FePc-ga, joonisel 2b M.5/FePc-ga ja joonisel 2c M.5/CoPc-ga kaetud klaassüsinikelektroodide SEM mikrofotod. Mikrofotodelt on näha, et elektrodid on kaetud mikroni suuruste liistakute ja kolmedimensionaalsete sadade nanomeetrite suuruste aglomeraatidega. Joonistelt on näha, et katalüsaator on hoolimata aglomeraatide tekkest paigutunud n-ö poorselt, võimaldades hapniku ja lahuse difusiooni katalüsaatorikihis.



Joonis 2: Skaneeriva elektronmikroskoobi abil tehtud mikrofotod katalüsaatormaterjalidest M.3/FePc (a), M.5/FePc (b) ja M.5/CoPc (c).

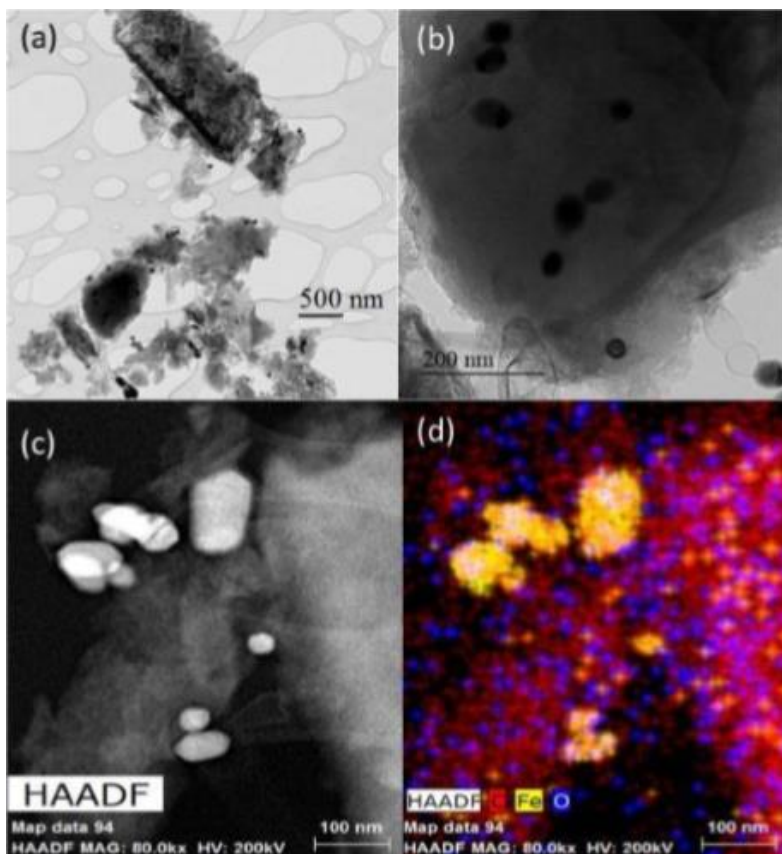
Lisaks skaneerivale elektronmikroskoopiale kasutati katalüsaatormaterjalide karakteriseerimiseks läbistuselektronmikroskoopiat. Joonisel 3a on esitatud materjali M.3/FePc läbistuselektronmikroskoopiline kujutis. Tegu on grafiitse materjaliga, mille kõik osakesed on mitmekihilised ning mustad täpid tähistavad mikrofotol raua nanoosakesi. Joonisel 3b on toodud kõrglahutusega mikrofoto vastavast materjalist. TEM pildilt on näha, et hoolimata kõrge süsinikmaterjali kogusest alusel, on materjal jaotunud ühtlaselt ning erinevaid struktuure saab lihtsalt eristada. Süsiniku nanoosakeste suuruse jaotus on üsna lai, jäädes vahemikku 10–100 nm. Joonisel 3c võib märgata üksikut nanoosakest, mille kuubikujulisus näitab, et tegemist on grafiitse tünnilaadse struktuuriga, mis on üpris tavapärane karbiidset päritolu süsinikmaterjalide puhul. HAADF STEM kujutis 3d on tehtud laiemast alast, mida on kujutatud joonisel 3a ning valged täpid tähistavad FeOx esinemist

materjalis. Joonisel 3e on välja toodud elemendiline koostis ning sealt on näha, et materjalis on nii Fe kui ka FeOx nanoosakesi. Väiksemad osakesed tähistavad ilmselt metallilist rauda ja suuremad osakesed FeOx-i. Hapniku sisaldus antud materjalis on äärmiselt madal.



Joonis 3: Läbistuselektronmikroskoobi abil saadud mikrofotod materjalist M.3/FePc. (a) ülevaatemikrofoto, (b) suurendus ülevaatemikrofotost, (c) HRTEM ühe FeOx osakese mikrofoto, (d) HAADF STEM kujutis suuremast alast mikrofotol (a), (e) Fe, C, O osakeste jaotumine

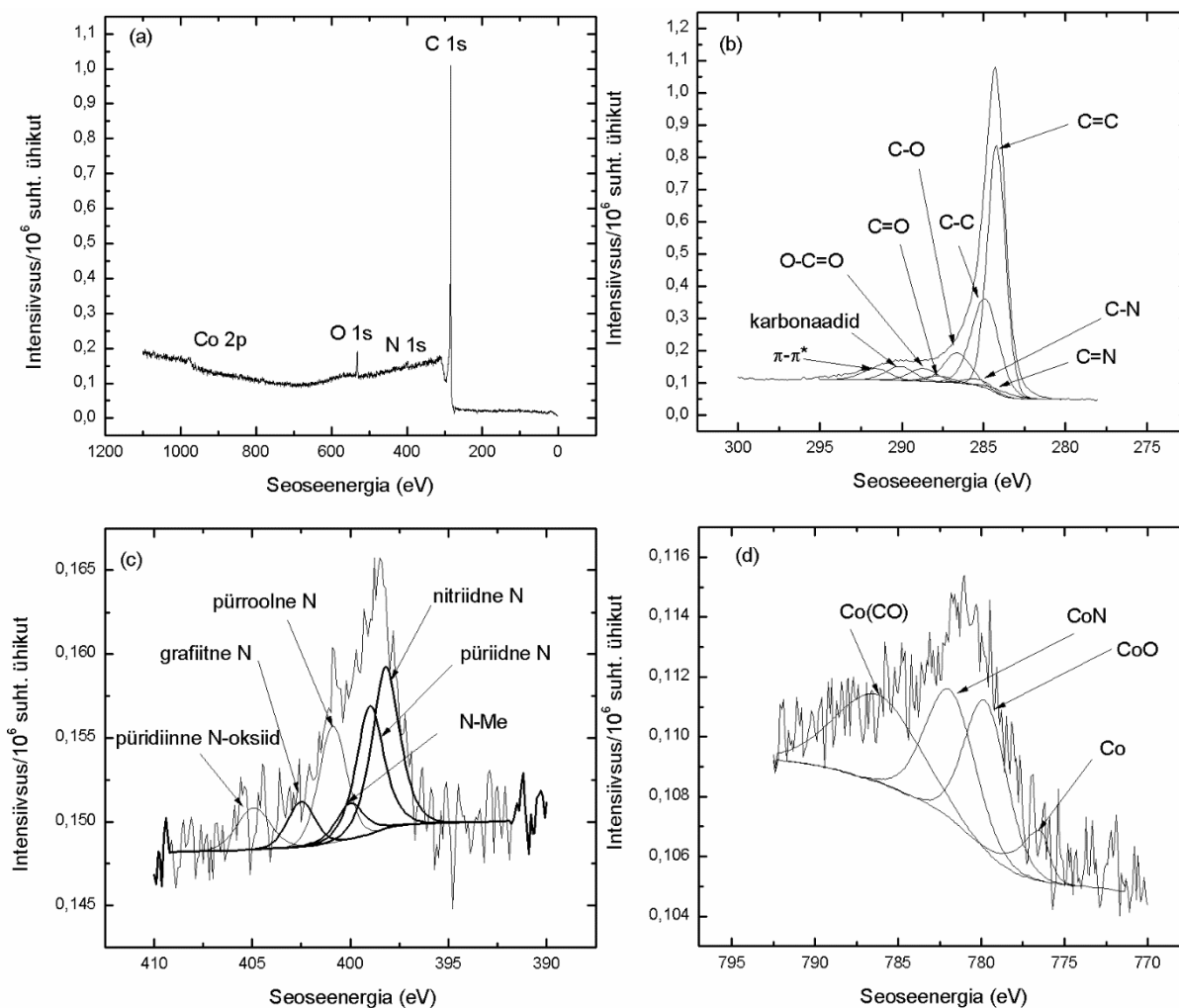
M.5/FePc materjali TEM kujutistelt on näha, et grafeenilaadsed osakesed on rohkem kortsunud. Siinkohal ei ole tekkinud suuri süsiniku lehti ega muid suuremaid struktuure nagu võib täheldada materjalis M.3/FePc. Kujutisel 4b on toodud mitmekihiline grafeenilaadsete nanoosakeste kogum, mille osakesed on üldiselt suuremad kui materjalil M.3/FePc ja jäävad suurusvahemikku 50–100 nm, samuti on nanoosakeste kontsentratsioon väiksem. HAADF STEM kujutiselt 4c on võimalik näha erinevaid nanoosakeste suurusi ja erinevat süsiniku morfoloogiat, mis ulatub kumerast väljavenitatuni. Joonisel 4d on näha, et hapnikku on proovis vähem, mis viitab sellele, et materjalis on pigem raua nanoosakesed ning ühtlasi on võimalik märgata väiksemat hapniku sisaldust, kui seda oli materjalil M.3/FePc, mis näitabki FeOx-i puudumist ning raua nanoosakeste esinemist.



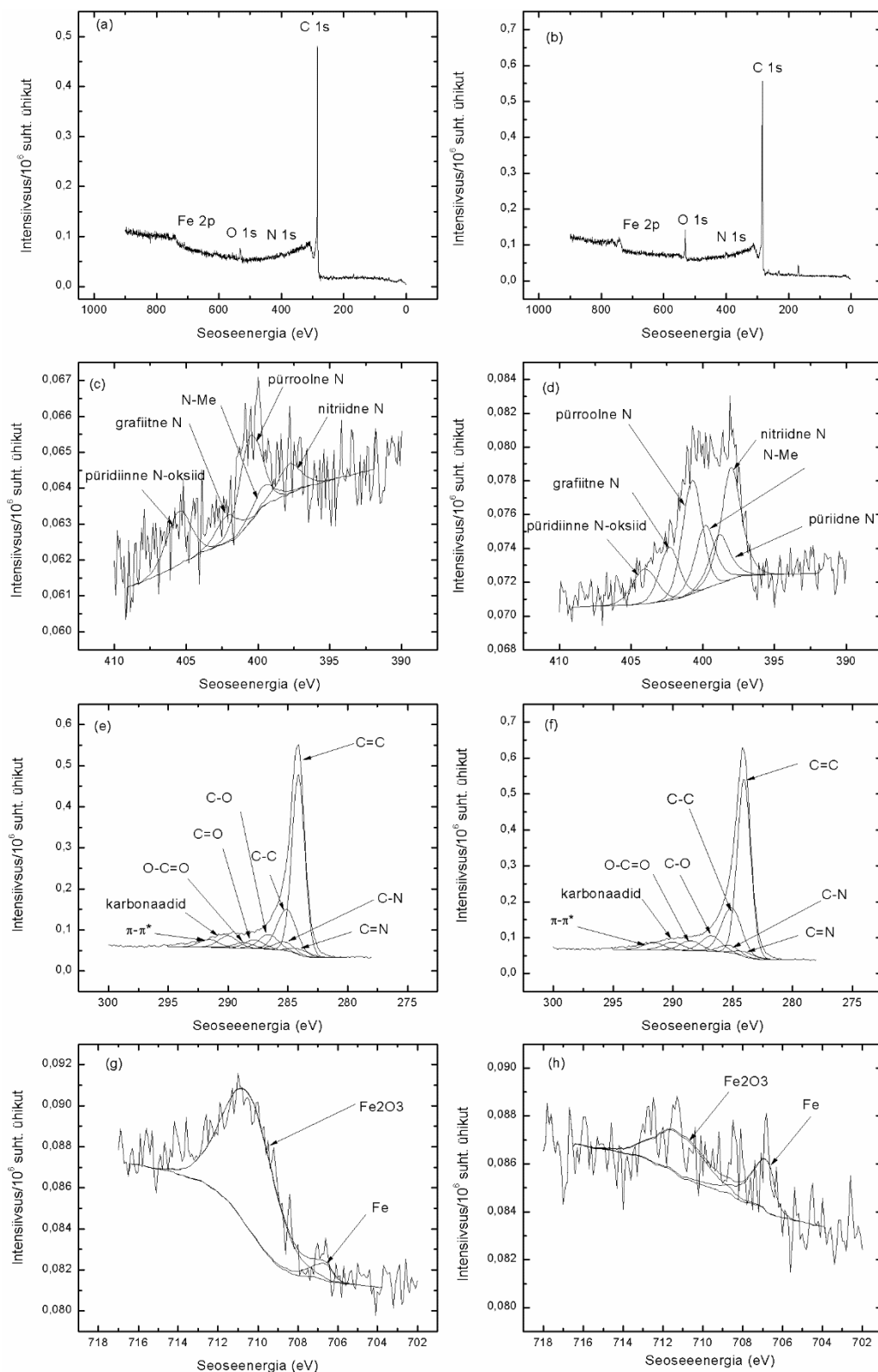
Joonis 4: Läbistuselektronmikroskoobi abil saadud mikrofotod materjalist M.5/FePc. (a) ülevaatemikrofoto, (b) suurendus ülevaatemikrofotost, (c) HAADF STEM kujutis, (d) Fe, C, O osakeste jaotumine kujutisel (c).

Röntgenfotoelektron-spektroskoopilisel (XPS) meetodil uuriti materjalide elementkoostist. Materjalide M.5/CoPc, M.3/FePc ja M.5/FePc ülevaatespektritelt 5a, 6a ja 6b on näha, et C1s piik asub 285 eV juures, O1s 533 eV juures, N1s 431,5 eV juures, Co2p 973,5 eV juures ja Fe2p 745 eV juures. C1s kõrglahutusspektrilt joonisel 5b ja 6e on näha erinevate süsinikku sisaldavate rühmade olemasolu: C=C (284,3 eV), C-C (285,2 eV), C-O (286,5 eV), C=O (288,1 eV), O=C=O (288,8 eV) C=N (285,4 eV) ja C-N (286,4 eV) ning joonisel 6f: C=C (284,3 eV), C-C (285,5 eV), C-O (286,5 eV), C=O (288,2 eV), C=N (285,6 eV) ja C-N (286,7 eV). Kõrgematel seoseenergiatel on keeruline määrata süsinik-hapnik funktsionaalrühmade olemasolu ja sisaldust. Kõrglahutusega N1s spektris (joonised 5c, 6c ja 6d) saab eristada püridiinse lämmastiku piiki, pürroolse lämmastiku piiki, lämmastik-M piiki, nitriidse lämmastiku piiki, grafiitse lämmastiku piiki ja püridiinse lämmastikoksiidi piiki. Elektrokatalüütiliselt kõige aktiivsemateks lämmastikurühmadeks loetakse püridiinset lämmastikku ja grafiitset lämmastikku [17]. Püridiinne lämmastik on 6-liikmelises tsüklis,

mis saab ühe p-elektroni loovutada aromaatsesse π -süsteemi [78]. Grafiitse lämmastiku aatomid on seotud kolme süsinikuaatomiga, mis saavad vahetada välja süsinikud grafeeni heksagonaalses süsteemis [79]. Jooniselt 5d ilmneb, et katalüsaatormaterjal on enamik koobaltit Co^{2+} vormis, samas on seal ka natuke metallilist koobaltit. Joonistel 6g ja 6h on välja toodud Fe2p kõrglahutusspekter, millelt on võimalik tuvastada, et enamik rauda materjalis oli FeOx kujul, kuid oli natuke ka metallilist rauda. Materjal M.3/FePc oli rauda rohkem kui materjal M.5/FePc.



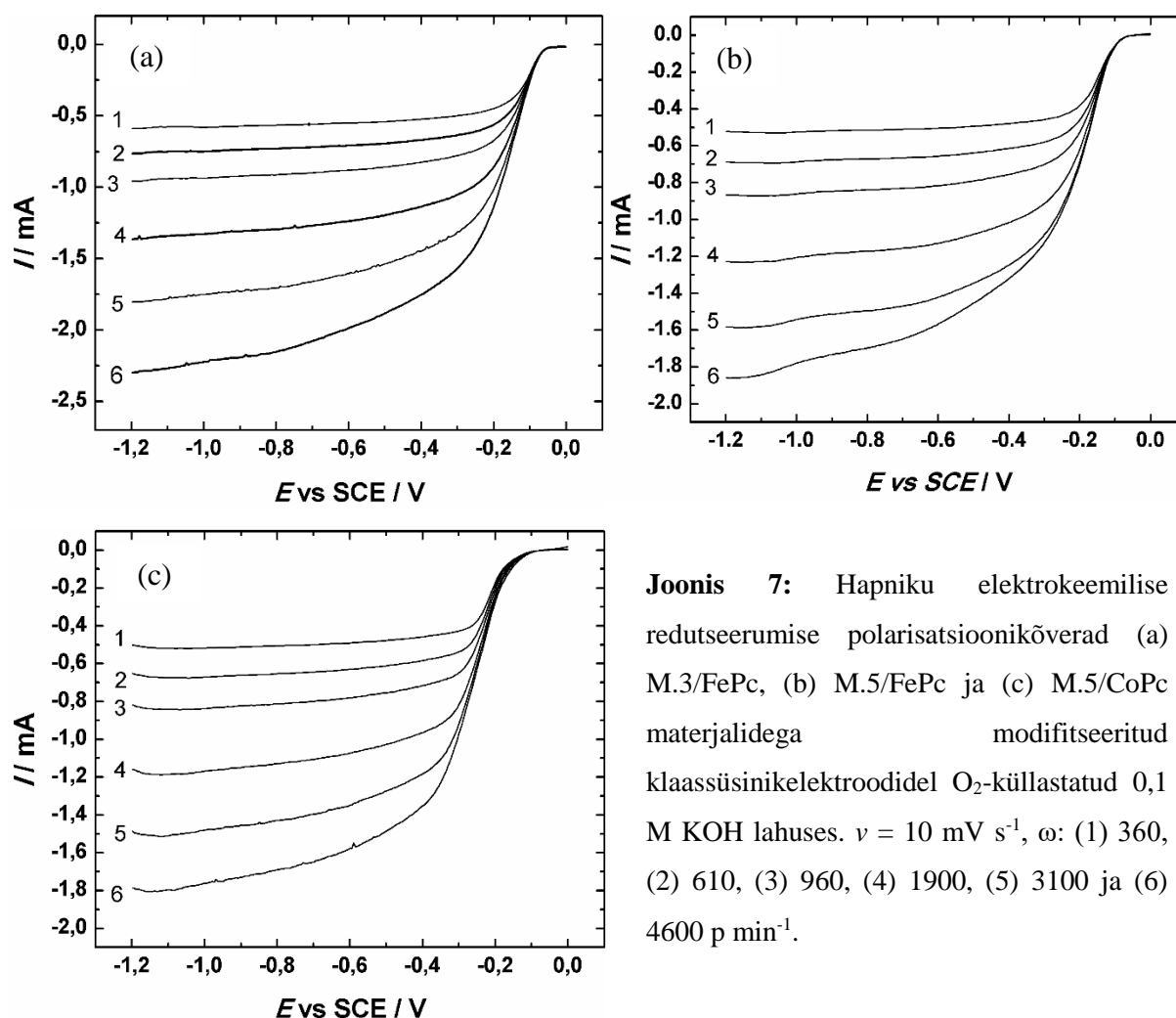
Joonis 5: XPS meetodil mõõdetud materjali M.5/CoPc ülevaate ja kõrglahutusspektid.



Joonis 6: XPS meetodil mõõdetud materjalide M.3/FePc ja M.5/FePc ülevaate ja kõrglahutusspektrid.

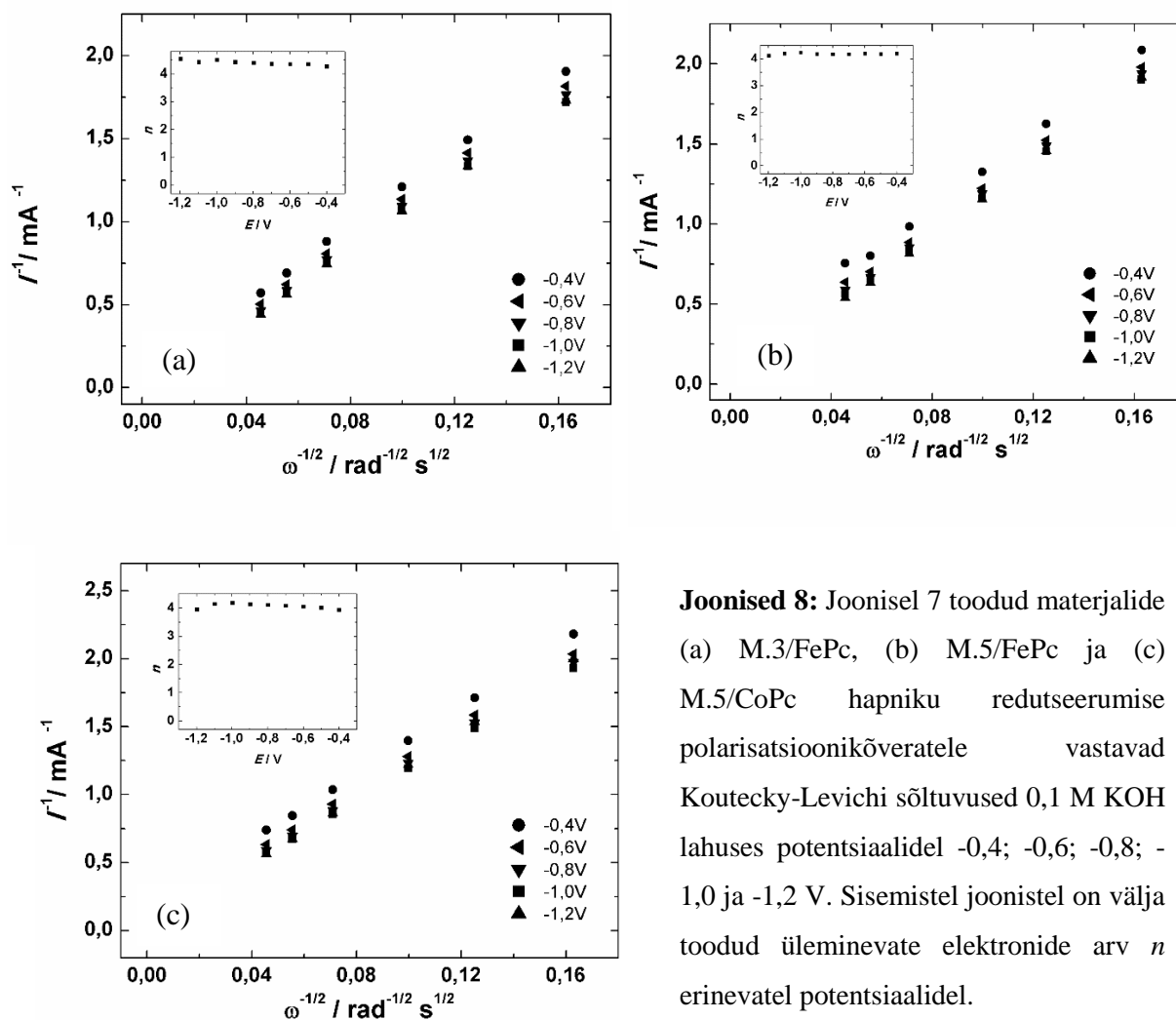
4.2. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine FePc/CDC ja CoPc/CDC modifitseeritud elektroodidel aluselises keskkonnas

Materjalide M.3/FePc, M.5/FePc ja M.5/CoPc elektrokatalüütiliste omaduste iseloomustamiseks viidi läbi mõõtmised pöörleva ketaselektroodi meetodil. Klaassüsinikelektroodid kaeti M.3/FePc, M.5/FePc või FePc/CoPc materjalidega ning elektrokatalüütilisi omadusi testiti O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Joonistel 7a-c on toodud erinevate katalüsaatormaterjalide hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad, millest on maha lahutatud foonivool. Kõikide materjalide korral on redutseerumisvool negatiivsematel potentsiaaliväärtustel sõltuv pöörlemiskiirusest. Materjalil M.3/FePc algab hapniku elektrokeemiline redutseerumine (laine alguspotentsiaal) -0,05 V juures, mis on vaid veidi negatiivsem võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori omaga. Katalüsaatormaterjali M.5/FePc korral asub lainealguspotentsiaal -0,1 V juures. Katalüsaatormaterjali M.5/CoPc korral on lainealguspotentsiaal -0,2 V lähedal, mis võrreldes M.3/FePc ja M.5/FePc katalüsaatoritega on vastavalt 0,15 V ja 0,1 V võrra negatiivsem. Ühtlasi on ka FePc/M.3 katalüsaatori polarisatsioonikõverate vooluväärtused negatiivsematel potentsiaalidel tunduvalt kõrgemad võrreldes M.5/CoPc materjaliga. Tulemused näitavad, et raudftalotsüaniiniga modifitseeritud CDC materjalid omavad hapniku redutseerumise seisukohalt tunduvalt kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust. Antud tulemused on kooskõlas ka varem kirjanduses saadud tulemustega, mille kohaselt on FePc-ga modifitseeritud suurepinnaline süsinikmaterjal eelistatum katalüsaator võrreldes CoPc-ga modifitseeritud süsiniknanomaterjalidega [20]. Kahe materjali, M.3/FePc ja M.5/FePc omavaheline elektrokatalüütilise aktiivsuse erinevus võib olla põhjustatud poorijaotuse erinevusest ning sellest tuleneva võimalusega raua nanoosakeste jagunemisega pooride vahel. Raua nanoosakeste ning aktiivtsentrite arv on poorijaotusest otseses sõltuvuses ning mida ühtlasem on aktiivtsentrite jagunemine pooridesse, seda väiksem on ka suuremate metalliosakeste tekkimise tõenäosus [80].



Joonis 7: Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) M.3/FePc, (b) M.5/FePc ja (c) M.5/CoPc materjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, ω : (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 ja (6) 4600 p min⁻¹.

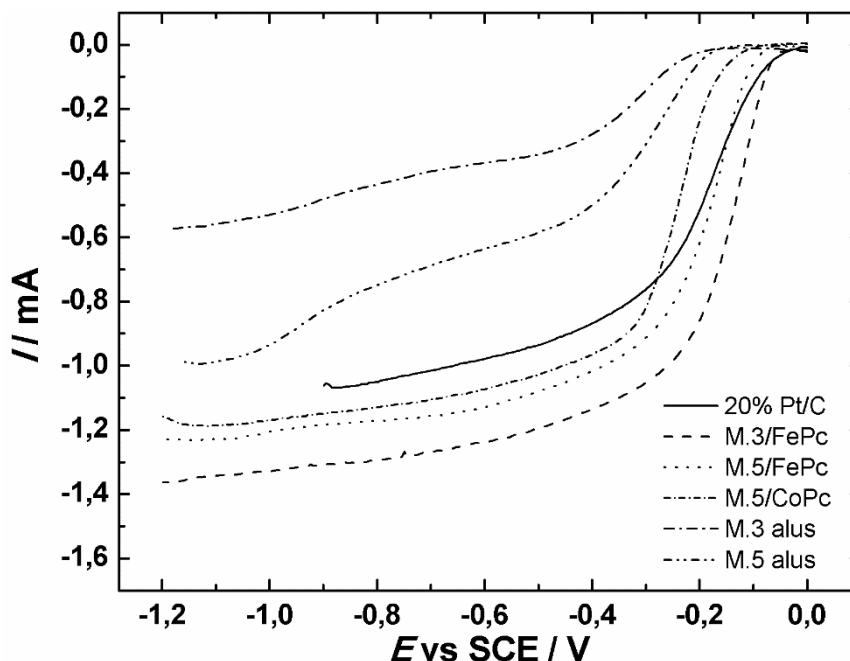
Koutecky-Levichi võrrandi (15) abil arvutati üleminevate elektronide arv O₂ molekuli kohta (n). Arvutustel kasutati järgmisi suurus: CO₂ - hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) ja D_{O₂} – hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [81]. Joonistel 8a-c on esitatud K-L sõltuvuse graafikud materjalide M.3/FePc, M.5/FePc ja M.5/CoPc kohta erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ning need vastavad joonistel 7a-c esitatud polarisatsioonikõveratele. K-L sirgete ekstrapoleerimisel on näha, et need annavad telglõigu nulli lähedal, mis on tõendusmaterjaliks, et tegemist on peaaegu täielikult difusiooni poolt limiteeritud protsessiga. Jooniste 8a-c sisemistest joonistest on võimalik järeldada, et n on ligikaudu 4 üle kogu uuritava potentsiaalivahemiku. Kuna kütuseelementide seisukohalt on eelistatud just nimelt neljalektroniline hapniku redutseerumisreaktsioon, siis võib tulemustest järeldada, et uuritud katalüsaatormaterjalid omavad suurt potentsiaali asendamaks tulevikus anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides kasutatavat hinnalist platinakatalüsaatorit.



Joonised 8: Joonisel 7 toodud materjalide (a) M.3/FePc, (b) M.5/FePc ja (c) M.5/CoPc hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratele vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses potentsiaalidel -0,4; -0,6; -0,8; -1,0 ja -1,2 V. Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arv n erinevatel potentsiaalidel.

Joonisel 9 on toodud võrdlus uuritud materjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratest, mis on registreeritud 1900 p min⁻¹ juures. Võrdluseks on lisatud kommertsiaalse 20% Pt/C katalüsaatori ning mõlema CDC katalüsaatori alusmaterjali vastavad polarisatsioonikõverad. Alusmaterjali M.3 võrdlemisel kuumtöödeldud M.3/FePc katalüsaatoriga võib näha, et lainealguspotentsiaal on 0,2 V võrra positiivsem kui M.3 alusmaterjalil. Tulemustest on võimalik järeldada, et FePc-ga modifitseerimisel suureneb CDC materjali elektrokatalüütiline aktiivsus märgatavalt. Võrreldes alusmaterjali M.5 ja FePc-ga modifitseeritud M.5 katalüsaatorit, võib samuti märgata, et lainealguspotentsiaal nihkub alusmaterjali suhtes umbes 0,2 V võrra positiivses suunas ning katalüütiline aktiivsus on pärast FePc-ga modifitseerimist ja kuumtöötlust seega märgatavalt paranenud. CoPc-ga modifitseeritud materjali M.5 korral on lainealguspotentsiaal paranenud 0,1 V võrra. Seega

võime järeldada, et materjali M.3/FePc aktiivsus on kõige kõrgem, seejärel tuleb M.5/FePc ning lõpuks M.5/CoPc. FePc-ga modifitseeritud materjalide lainelguspotentsiaal on üsna sarnane, kuid CoPc-ga modifitseeritud materjali M.5 lainelguspotentsiaal on teistega võrreldes umbes 0,1 V võrra negatiivsem. Kõikide katalüsaatormaterjalide lainelguspotentsiaalid on natuke negatiivsemad kui kommertsiaalsel 20% Pt/C katalüsaatoril, kuid materjali M.3/FePc poollainepotentsiaal on võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga 0,1 V võrra positiivsem. Materjalide M.5/FePc ja 20% Pt/C poollainepotentsiaal on sarnane, näidates M.5/FePc suuremat katalüütilist aktiivsust negatiivsematel potentsiaalidel. Materjali M.5/CoPc võrdluses 20% Pt/C katalüsaatoriga on tema poollainepotentsiaal madalam, kuid lõplikud vooluväärtused ületavad Pt/C katalüsaatori omi. Katalüsaatormaterjalide erinev elektrokatalüütiline aktiivsus on selgitatav CDC materjalide erineva poorijaotuse, pooride ruumala ning eripinnaga. Samuti katalüütiliselt aktiivsete tsentrite võimega paigutada ühtlaselt süsinikmaterjali pinnal ja poorides. Lisaks sellele on oluline katalüütiliselt aktiivsete lämmastikurühmade hulk ja tüüp. Varasemad uurimistööd on näidanud, et katalüsaatori hapniku elektrokeemilise redutseerumise aktiivsus ja seega otsene neljaelektroniline reaktsioon võib olla põhjustatud proovis leiduvate püridiinsete ja grafiitsete lämmastiktsentrite tõttu, mida kinnitavad ka saadud XPS tulemused [16]. Lämmastik loovutab elektroni süsiniku konjugeeritud π -orbitaalile, mis suurendab selle võimet anda oma elektron hapniku π^* -orbitaalile ning seega alandab ka O-O sideme dissotsiatsioonienergiat [82,83]. Siiski on erinevate tööühmade tulemused vasturääkivad ja ühest järeldust lämmastiku aktiivtsentrite kohta teha ei ole võimalik [84]. Kirjanduse põhjal mängib katalüütiliselt aktiivsete lämmastikurühmade seondumisel suurt rolli ka metallitsenter, nimelt võib üheks M3/FePc suurema katalüütilise aktiivsuse põhjuseks olla ka metalli ühtlasem jaotumine materjalil, mida tõestab ka TEM mikrofoto [15]. Tulemustest võime järeldada, et kõik kolm uuritud katalüsaatormaterjali omavad suurt potentsiaali asendamaks tulevikus kallihinnalist platinakatalüsaatorit anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides.

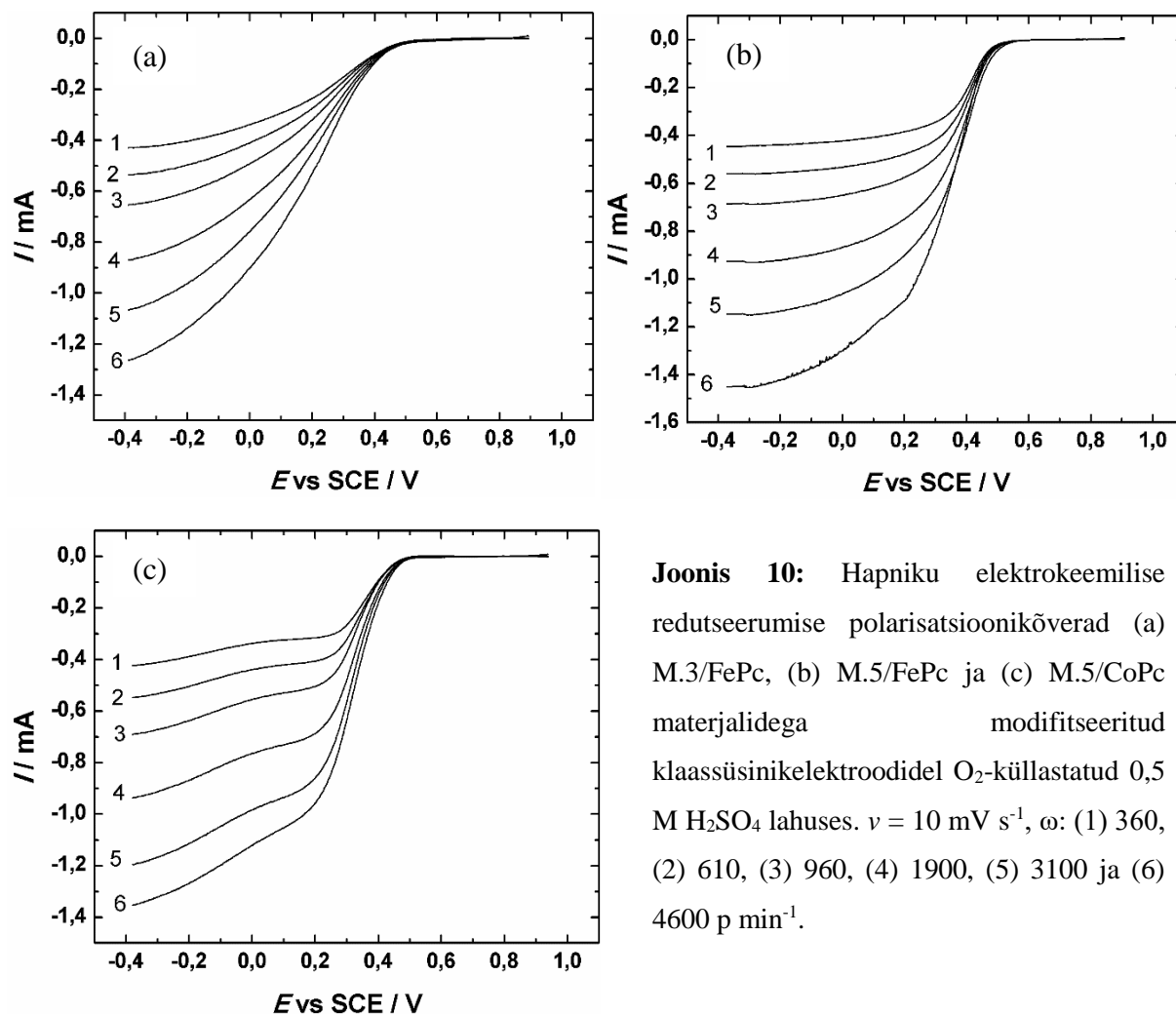


Joonis 9: Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus M.3 ja M.5 alusmaterjalide, 20% Pt/C ja M.3/FePc, M.5/FePc ning M.5/CoPc katalüsaatormaterjalide korral O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses pöörlemiskiirusel $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine FePc/CDC ja CoPc/CDC modifitseeritud elektroodidel happelises keskkonnas

Kõikide katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütilisi omadusi uuriti ka happelises keskkonnas. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise eksperimendid viidi läbi hapnikuga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses. Joonistel 10a-c on kujutatud vastavalt M.3/FePc, M.5/FePc ja M.5/CoPc hapniku redutseerumise polarisatsioonikõvera, milledest on maha lahutatud foonivool. Katalüsaatori M.3/FePc korral algab hapniku redutseerumine kõigil elektroodi pöörlemiskiirustel 0,4 V juures. Materjalide M.5/FePc ja M.5/CoPc lainelaguspotsentsiaal on 0,5 V juures, mis näitab selgelt, et hapniku elektrokatalüütiline redutseerumine antud CDC materjalil on soositum, kui materjali M.3/FePc korral. FePc-ga modifitseeritud CDC materjal M.5 korral saavutavad polarisatsioonikõverad ka negatiivsematel vooluväärtustel platoo, mis viitab materjali potentsiaalile kasutamaks seda hapniku redutseerumise katalüsaatorina ka happelises keskkonnas. Seevastu CoPc-ga modifitseeritud sama CDC materjali korral on polarisatsioonikõveratel näha selget eellainet, mis algab potentsiaaliväärtuse 0,2 V juures. Eellaine võib olla põhjustatud järsust muutusest reaktsioonitees, kus algselt on tekkinud vesinikperoksiid, kuid negatiivsematel potentsiaali väärtustel vesi, mis vastab ka kirjanduses

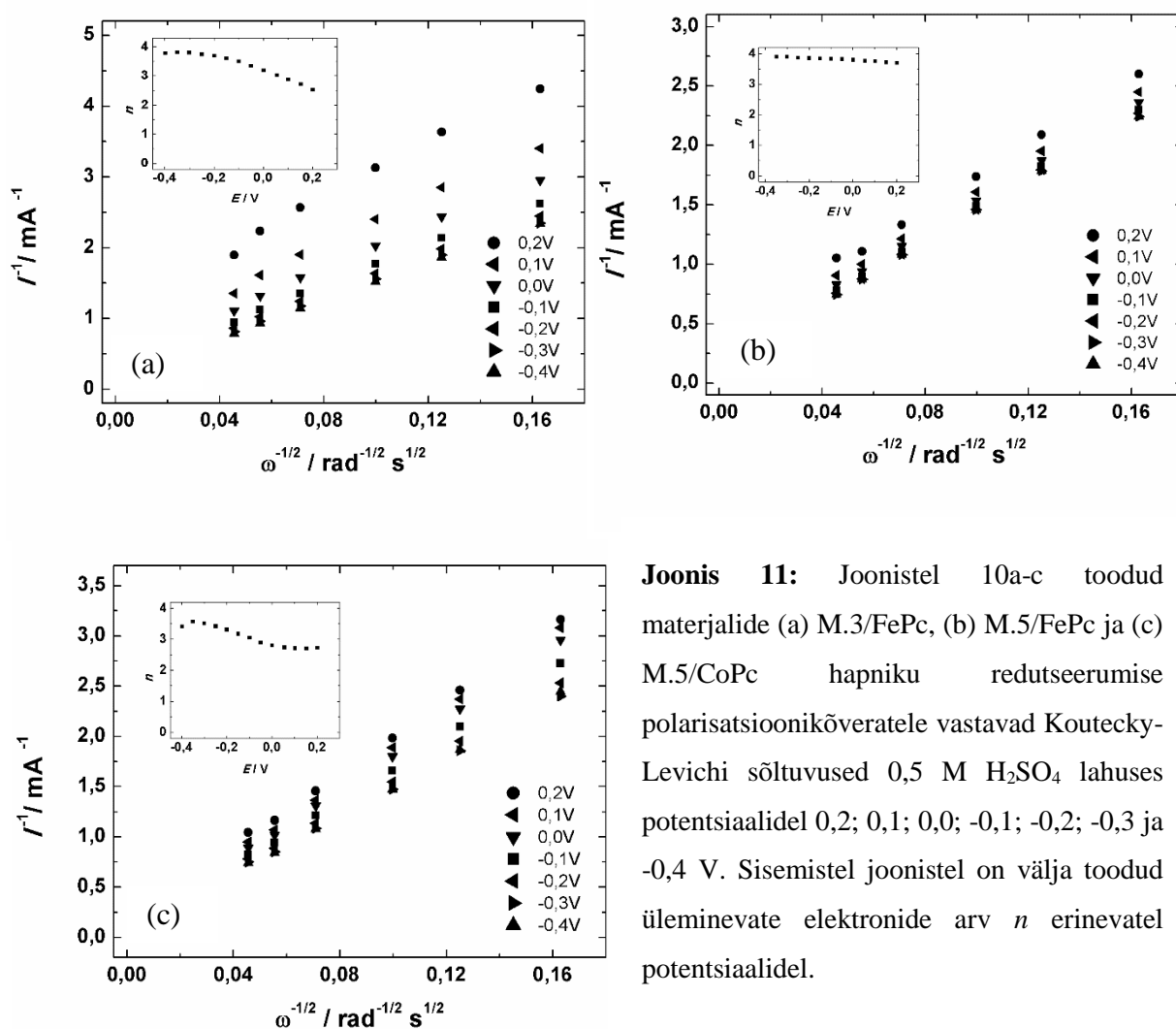
saadud tulemustele [85]. Sarnaselt Schillingi jt poolt saadud tulemustele on materjali M.3/FePc puhul tegemist enamasti 2-elektronilise protsessiga, mille käigus tekkiv vesinikperoksiid lagundab katalüsaatorikihti ning muudab materjali kütuseelemendi seisukohast ebapüsivaks [86].



Joonis 10: Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) M.3/FePc, (b) M.5/FePc ja (c) M.5/CoPc materjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel O₂-küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, ω : (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 ja (6) 4600 p min^{-1} .

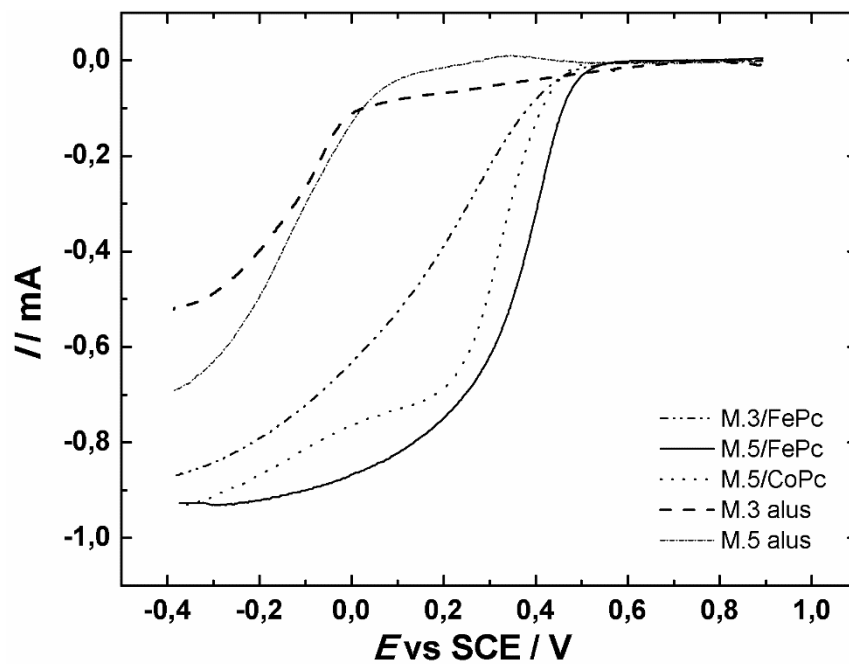
Eelnevalt esitatud hapniku redutseerumise RDE andmetele teostati samuti Koutecky-Levichi analüüs ning arvutati üleminevate elektronide arvud. K-L sirgete tõusudest n väärtuste arvutamiseks 0,5 M H₂SO₄ lahuses kasutati võrrandit (15), milles rakendati konstante: C_{O₂} - hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) ja D_{O₂} - hapniku difusioonikoefitsient ($1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [87]. Kõigi katalüsaatormaterjalide Koutecky-Levichi sõltuvused annavad negatiivsematel potentsiaaliväärtustel sirge, millede telglõik läbib nullpunkti. Positiivsematel potentsiaaliväärtustel on K-L sõltuvuste graafik samuti sirge, kuid annab nullist erineva telglõigu väärtuse, millest võime järeldada, et positiivsematel potentsiaalidel on tegu

segakineetikaga. M.3/FePc korral on jooniselt (joonise 11a, sisemine joonis) näha, et negatiivsematel potentsiaaliväärtustel on üleminevate elektronide arv ligikaudu 4, kuid alates -0,2 V hakkab see langema ning positiivsematel potentsiaaliväärtustel jõuab üleminevate elektronide arv kaheni. Katalüsaatori M.5/FePc korral on üleminevate elektronide arv kogu uuritud potentsiaalide vahemikus ligikaudu 4 ja seega tekib hapniku redutseerumise käigus ainult H₂O. Koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud materjali M.5 korral on üleminevate elektronide arv ligikaudu 3 näidates, et üheaegselt toimub nii 2- kui ka 4-elektroniline hapniku redutseerumine. Seega antud materjalidest on oluline vaid materjal M.5/FePc, kuna teiste katalüsaatorite puhul tekib reaktsiooni tulemusena ka vesinikperoksiid, mis on kütuseelemendi seisukohalt soovimatu reaktsiooniprodukt, mis oksüdeerib nii katalüsaatorit kui ka degradeerib membraani.



Joonis 11: Joonistel 10a-c toodud materjalide (a) M.3/FePc, (b) M.5/FePc ja (c) M.5/CoPc hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratele vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused 0,5 M H₂SO₄ lahuses potentsiaalidel 0,2; 0,1; 0,0; -0,1; -0,2; -0,3 ja -0,4 V. Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arv n erinevatel potentsiaalidel.

Joonisel 12 on esitatud võrdlus uuritud materjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratest 1900 p min^{-1} juures. Võrdluseks on lisatud mõlema CDC katalüsaatori alusmaterjali polarisatsioonikõverad. Raudftalotsüaniiniga modifitseeritud materjali M.3 võrdluses vastava alusmaterjaliga on selgelt märgata, et modifitseeritud materjali lainealguspotentsiaal on $0,4 \text{ V}$ võrra positiivsem. Alusmaterjali ning raudftalotsüaniiniga modifitseeritud katalüsaatormaterjali M.5 võrdluses on märgata lainealguspotentsiaali paranemist $0,45 \text{ V}$ võrra, samuti on poollainepotentsiaal paranenud $0,45 \text{ V}$ võrra. Koobaltftalotsüaniiniga töödeldud materjali M.5 korral on lainealguspotentsiaali väärtus paranenud $0,4 \text{ V}$ võrra. Tulemustest on võimalik järeldada, et FePc või CoPc-ga modifitseerimisel materjalide katalüütiline aktiivsus suureneb märgatavalt. Ei ole täpselt teada, mis põhjustab katalüütilise aktiivsuse kasvu süsinikmaterjali töötlemisel MN_4 -makrotsüklilise ühendiga, kuid on selgelt näha, et metalliioonide positiivne mõju hapniku elektrokeemilise redutseerumise reaktsioonile [52]. M5/FePc materjali elektrokatalüütiline aktiivsus on märgatavalt parem varasemas töös raudftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinaliste süsiniknanotorudega võrreldes [25]. Lämmastiku olemasolu süsinikmaatriksis põhjustab madalama aktiivsusega hapniku elektrokeemilise redutseerumise ja vesinikperoksiidi tekke [50,52]. Siiski on lämmastiku olulisuse tõestanud Lalande jt, kes saavutasid kõrge katalüütilise aktiivsuse kompleksmaterjaliga, kus oli olemas nii lämmastik kui ka metall [52]. Seega metall- N_4 või metall- N_{2+2} käituvad arvatavasti aktiivsete tsentritena [46]. Hoolimata hapniku elektrokeemilise redutseerumise aktiivsuse kasvust raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseerimisel, jääb see suurel määral alla leeliselises keskkonnas toimuvale protsessile. Nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas saadud tulemused näitavad, et raudftalotsüaniiniga modifitseeritud süsinikmaterjalidel on kõrgem katalüütiline aktiivsus, mida on väitnud ka Zagal [20].



Joonis 12: Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus M.3, M.5 alusmaterjalide ja M.3/FePc, M.5/FePc ja M.5/CoPc katalüsaatormaterjalide korral O_2 -küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses pöörlemiskiirusel $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

KOKKUVÕTE

Antud bakalaureusetöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist kahel erineval karbiidset päritolu süsinikmaterjalil, millest mõlemat modifitseeriti raud(II)ftalotsüaniiniga ning ühte lisaks ka koobaltftalotsüaniiniga. Materjalid pürolüüsi 800 °C juures inertgaasi voolus.

Elektrokeemilised mõõtmised tehti 0,1 M KOH ja 0,5 M H₂SO₄ lahuses ning vastavalt sellele modifitseeriti klaassüsinikelektroodid katalüsaatormaterjali ja Tokuyama AS-04 ionomeeri või Nafioniga. Lisaks elektrokeemilistele mõõtmistele viidi läbi ka uuringud skaneeriva elektronmikroskoobi, läbistuselektronmikroskoobi ja röntgenfotoelektronspektroskoobi abil. XPS analüüs näitas elektrokatalüütiliselt aktiivsete lämmastiktsentrite ning metalliosakeste olemasolu materjalides.

Hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel pürolüüsitud süsinikmaterjalidega modifitseeritud elektroodidel leiti, et aluselises keskkonnas oli üleminevate elektronide arv kõigi materjalide puhul ligemale 4 üle kogu uuritud potentsiaalivahemiku. Sellest võib järeldada, et materjalid omavad kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust ja neid on potentsiaalselt võimalik rakendada anioonvahetusmembraaniga kütuseelementide katoodimaterjalina. Happelises keskkonnas seevastu materjalidel M.3/FePc ja M.5/CoPc oli üleminevate elektronide arv ligikaudu 3, mis näitab, et ühe reaktsiooniproduktina tekib vesinikperoksiid, seega need materjalid ei sobi kütuseelemendi katoodiks. Materjalil M.5/FePc oli üleminevate elektronide arv 4 sarnaselt aluselises keskkonnas saadud tulemustele, mis tähendab, et see materjal võiks sobida katoodkatalüsaatoriks ka prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendis.

Electrochemical reduction of oxygen on iron- and cobaltphthalocyanine modified carbide-derived carbon materials

Reio Praats

SUMMARY

In this work the electrochemical reduction of oxygen was studied on two carbide-derived carbon materials which were modified with iron(II)phthalocyanine and also one of the CDC materials modified with cobaltphthalocyanine. Mixture of those materials was pyrolysed at 800 °C in inert gas flow.

Electrochemical experiments were carried out in 0.1 M KOH and in 0.5 M H₂SO₄ solutions and glassy carbon electrodes were modified with catalyst material and Tokuyama AS-04 ionomer or Nafion, depending on the solution. In addition to electrochemical experiments scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out to investigate surface morphology and composition of catalyst materials. XPS analysis showed the existence of nitrogen species and metal particles in the materials.

Oxygen reduction studies with pyrolysed carbon materials modified electrodes showed that the value of n in alkaline solution was 4 in the whole range of potentials tested. From this it can be concluded that all the studied materials have a potential to be used in alkaline fuel cells as a cathode catalyst. However, in acidic solution M.3/FePc and M.5/CoPc catalyst materials had the n value about 3 at all the potentials studied, which means that both hydrogen peroxide and water were produced. This shows that those materials can not be used as cathodes in fuel cells. The value of n for material M.5/FePc was close to 4 like in alkaline solution, meaning that the material can be used as cathode catalyst in proton exchange membrane fuel cells.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes, *J. Iran. Chem. Soc.* 2 (2005) 1–25.
- [2] M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager, Oxygen electrochemistry, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M Khan, R.E. White, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1983: pp. 301–398.
- [3] R. Adžic, Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, in: P.N. Ross, J. Lipkowski (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998: pp. 197–242.
- [4] K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*, Wiley, New York, 1992.
- [5] K. Vignarooban, J. Lin, A. Arvay, S. Kolli, I. Kruusenberg, K. Tammeveski, L. Munukutla, A.M. Kannan, Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 458–472.
- [6] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, Wiley, New York, 2003.
- [7] B. James, *Mass-production cost estimation of automotive fuel cell systems*, Arlington, 2009.
- [8] J. Staszak-Jirkovský, E. Ahlberg, I. Panas, D.J. Schiffrin, The bifurcation point of the oxygen reduction reaction on Au–Pd nanoalloys, *Faraday Discuss.* (2016, in press).
- [9] Y. Feng, N. Alonso-Vante, Nonprecious metal catalysts for the molecular oxygen-reduction reaction, *Phys. Status Solidi* 245 (2008) 1792–1806.
- [10] J. Zhang, S. Wu, X. Chen, M. Pan, S. Mu, Egg derived nitrogen-self-doped carbon/carbon nanotube hybrids as noble-metal-free catalysts for oxygen reduction, *J. Power Sources* 271 (2014) 522–529.
- [11] L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang, Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions, *J. Power Sources* 156 (2006) 171–182.
- [12] I. Kruusenberg, S. Ratso, M. Vikkisk, P. Kanninen, T. Kallio, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped nanocarbon electrocatalysts for alkaline direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* 281 (2015) 94–102.
- [13] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal

- electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3167-3192.
- [14] T.-F. Hung, S.-H. Chen, M.-H. Tu, Z.-H. Lu, C.K. Chen, R.-S. Liu, H.F. Greer, W. Zhou, M.-Y. Lo, Advances in carbon-incorporated non-noble transition metal catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *J. Chinese Chem. Soc.* 61 (2014) 93–100.
- [15] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon* 73 (2014) 361–370.
- [16] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, S. Ratso, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, P. Rauwel, K. Tammeveski, Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes towards the oxygen reduction reaction in alkaline media, *RSC Adv.* 5 (2015) 59495-50505.
- [17] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 709–716.
- [18] X.-H. Yan, B.-Q. Xu, Mesoporous carbon material co-doped with nitrogen and iron (Fe–N–C): high-performance cathode catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 8617–8622.
- [19] R. Jasinski, A new fuel cell cathode catalyst, *Nature* 201 (1964) 1212–1213.
- [20] Y. Liu, X. Yue, K. Li, J. Qiao, D.P. Wilkinson, J. Zhang, PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds, *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 153–177.
- [21] V. Bambagioni, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, W. Oberhauser, A. Marchionni, S. Moneti, F. Vizza, R. Psaro, V. Dal Santo, A. Gallo, S. Recchia, L. Sordelli, Single-site and nanosized Fe-Co electrocatalysts for oxygen reduction: Synthesis, characterization and catalytic performance, *J. Power Sources* 196 (2011) 2519–2529.
- [22] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.M. Léger, Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: Tolerance to methanol, stability and kinetics, *J. Electroanal. Chem.* 577 (2005) 223–

234.

- [23] H. Kalvelage, A. Mecklenburg, U. Kunz, U. Hoffmann, Electrochemical reduction of oxygen at pyrolyzed iron and cobalt N₄-chelates on carbon black supports, *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 803–807.
- [24] G. Lalande, G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, Catalytic activity and stability of heat-treated iron phthalocyanines for the electroreduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 61 (1996) 227–237.
- [25] I. Kruusenberg, L. Matisen, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on multi-walled carbon nanotube supported metal phthalocyanines and porphyrins in acid media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 1057–1066.
- [26] X. Li, B.N. Popov, T. Kawahara, H. Yanagi, Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1717–1722.
- [27] Y. Yuan, J. Ahmed, S. Kim, Polyaniline/carbon black composite-supported iron phthalocyanine as an oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1103–1106.
- [28] E. Claude, T. Addou, J. Latour, P. Aldebert, A new method for electrochemical screening based on the rotating ring disc electrode and its application to oxygen reduction catalysts, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 57–64.
- [29] E.H. Yu, S. Cheng, B.E. Logan, K. Scott, Electrochemical reduction of oxygen with iron phthalocyanine in neutral media, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 705–711.
- [30] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jousselme, S. Palacin, Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon* 49 (2011) 4839–4847.
- [31] S. Zecevic, B. Simic-Glavaski, E. Yeager, A.B.P. Lever, P.C. Minor, Spectroscopic and electrochemical studies of transition metal tetrasulfonated phthalocyanines, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 196 (1985) 339–358.
- [32] J. Zagal, M. Páez, A.A. Tanaka, J.R. dos Santos, C.A. Linkous, Electrocatalytic activity

- of metal phthalocyanines for oxygen reduction, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 13–30.
- [33] L. Ding, X. Dai, R. Lin, H. Wang, J. Qiao, Electrochemical performance of carbon-supported Co-phthalocyanine modified with Co-added metals (M = Fe, Co, Ni, V) for Oxygen Reduction Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F577–F584.
- [34] Y. Nabee, S. Moriya, K. Matsubayashi, S.M. Lyth, M. Malon, L. Wu, N.M. Islam, Y. Koshigoe, S. Kuroki, M. Kakimoto, S. Miyata, J. Ozaki, The role of Fe species in the pyrolysis of Fe phthalocyanine and phenolic resin for preparation of carbon-based cathode catalysts, *Carbon* 48 (2010) 2613–2624.
- [35] C. Shi, F.C. Anson, Catalytic pathways for the electroreduction of oxygen by iron tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin or iron tetraphenylporphyrin adsorbed on edge plane pyrolytic graphite electrodes, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4298–4305.
- [36] S. Zhang, S. Tang, J. Lei, H. Dong, H. Ju, Functionalization of graphene nanoribbons with porphyrin for electrocatalysis and amperometric biosensing, *J. Electroanal. Chem.* 656 (2011) 285–288.
- [37] J.H. Zagal, S. Griveau, K.I. Ozoemena, T. Nyokong, F. Bedioui, Carbon nanotubes, phthalocyanines and porphyrins: attractive hybrid materials for electrocatalysis and electroanalysis., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 2201–2214.
- [38] W. Zhang, A.U. Shaikh, E.Y. Tsui, T.M. Swager, Cobalt porphyrin functionalized carbon nanotubes for oxygen reduction, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3234–3241.
- [39] A. Okunola, B. Kowalewska, M. Bron, P.J. Kulesza, W. Schuhmann, Electrocatalytic reduction of oxygen at electropolymerized films of metalloporphyrins deposited onto multi-walled carbon nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1954–1960.
- [40] S.I. Yamazaki, Y. Yamada, T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyazaki, Estimation of specific interaction between several Co porphyrins and carbon black: Its influence on the electrocatalytic O₂ reduction by the porphyrins, *J. Electroanal. Chem.* 576 (2005) 253–259.
- [41] J.H. Zagal, S. Griveau, J.F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2755–2791.

- [42] H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 133–181.
- [43] M. Lefèvre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, Molecular oxygen reduction in PEM fuel cells: Evidence for the simultaneous presence of two active sites in Fe-based catalysts, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8705–8713.
- [44] H. Meng, N. Larouche, M. Lefvre, F. Jaouen, B. Stansfield, J.P. Dodelet, Iron porphyrin-based cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of NH₃ and Ar mixtures as pyrolysis gases on catalytic activity and stability, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6450–6461.
- [45] J.-P. Dodelet. Oxygen reduction in PEM fuel cell conditions: heat-treated non-precious metal N₄-macrocycles and beyond. In: J.H. Zagal, F. Bedioui, J.P. Dodelet, N₄-Macrocyclic Metal Complexes, Springer Science + Business Media, New York, 2006, pp. 83-147.
- [46] K. Wiesener, N₄-chelates as electrocatalyst for cathodic oxygen reduction, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1073–1078.
- [47] A.L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J.A.R. Van Veen, E. Boellaard, A.M. Van der Kraan, S.C. Tang, On active-site heterogeneity in pyrolyzed carbon-supported iron porphyrin catalysts for the electrochemical reduction of oxygen: An in situ Mössbauer study, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12993–13001.
- [48] P. Bogdanoff, I. Herrmann, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, S. Fiechter, H. Tributsch, Probing structural effects of pyrolysed CoTMPP-based electrocatalysts for oxygen reduction via new preparation strategies, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 7 (2004) 85–92.
- [49] U.I. Kramm, I. Abs-Wurmbach, I. Herrmann-Geppert, J. Radnik, S. Fiechter, P. Bogdanoff, Influence of the electron-density of FeN₄-centers towards the catalytic activity of pyrolyzed FeTMPPCI-based ORR-electrocatalysts, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B69-B78.
- [50] P.H. Matter, E.J. Biddinger, U.S. Ozkan, Non-precious metal oxygen reduction catalysts for PEM fuel cel, *Catalysis* 20 (2007) 338–366.
- [51] J. Herranz, M. Lefèvre, N. Larouche, B. Stansfield, J.P. Dodelet, Step-by-step synthesis

- of non-noble metal electrocatalysts for O₂ reduction under proton exchange membrane fuel cell conditions, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 19033–19042.
- [52] G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, Is nitrogen important in the formulation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells? *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1379–1388.
- [53] K.-K. Türk, I. Kruusenberg, J. Mondal, P. Rauwel, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on MN₄-macrocycle modified graphene/multi-walled carbon nanotube composites, *J. Electroanal. Chem.* 756 (2015) 69–76.
- [54] I. Kruusenberg, J. Leis, M. Arulepp, K. Tammeveski, Oxygen reduction on carbon nanomaterial-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1269–1277.
- [55] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao, Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 89–99.
- [56] L. Hadidi, E. Davari, M. Iqbal, T.K. Purkait, D.G. Ivey, J.G.C. Veinot, Spherical nitrogen-doped hollow mesoporous carbon as an efficient bifunctional electrocatalyst for Zn–air batteries, *Nanoscale* 7 (2015) 20547–20556.
- [57] J.Y. Cheon, C. Ahn, D.J. You, C. Pak, S.H. Hur, J. Kim, S.H. Joo, Ordered mesoporous carbon–carbon nanotube nanocomposites as highly conductive and durable cathode catalyst supports for polymer electrolyte fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 1270–1283.
- [58] L. Cui, G. Lv, X. He, Enhanced oxygen reduction performance by novel pyridine substituent groups of iron (II) phthalocyanine with graphene composite, *J. Power Sources* 282 (2015) 9–18.
- [59] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 507–522.
- [60] M. Li, X. Bo, Y. Zhang, C. Han, L. Guo, Comparative study on the oxygen reduction reaction electrocatalytic activities of iron phthalocyanines supported on reduced

- graphene oxide, mesoporous carbon vesicle, and ordered mesoporous carbon, *J. Power Sources* 264 (2014) 114–122.
- [61] J. Maruyama, M. Yamamoto, T. Hasegawa, S. Iwasaki, Z. Siroma, A. Mineshige, Carbonaceous thin film coated on nanoparticle as fuel cell catalyst formed by one-pot hybrid physical-chemical vapor deposition of iron phthalocyanine, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 366–374.
- [62] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 337–358.
- [63] R. Zhang, Y. Peng, Z. Li, K. Li, J. Ma, Y. Liao, L. Zheng, X. Zuo, D. Xia, Oxygen electroreduction on heat-treated multi-walled carbon nanotubes supported iron polyphthalocyanine in acid media, *Electrochim. Acta* 147 (2014) 343–351.
- [64] J. Zhu, N. Jia, L. Yang, D. Su, J. Park, Y. Choi, K. Gong, Heterojunction nanowires having high activity and stability for the reduction of oxygen: Formation by self-assembly of iron phthalocyanine with single walled carbon nanotubes (FePc/SWNTs), *J. Colloid Interface Sci.* 419 (2014) 61–67.
- [65] H. Yin, C. Zhang, F. Liu, Y. Hou, Hybrid of iron nitride and nitrogen-doped graphene aerogel as synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2930–2937.
- [66] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 810–833.
- [67] L. Borchardt, M. Oschatz, M. Lohe, V. Presser, Y. Gogotsi, S. Kaskel, Ordered mesoporous carbide-derived carbons prepared by soft templating, *Carbon* 50 (2012) 3987–3994.
- [68] B. Hasse, J. Gläsel, A.M. Kern, D.Y. Murzin, B.J.M. Etzold, Preparation of carbide-derived carbon supported platinum catalysts, *Catal. Today* 249 (2015) 30–37.
- [69] P. Krawiec, E. Kockrick, L. Borchardt, D. Geiger, A. Corma, S. Kaskel, Ordered mesoporous carbide derived carbons: Novel materials for catalysis and adsorption, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7755–7761.
- [70] M. Schmirler, T. Knorr, T. Fey, A. Lynen, P. Greil, B.J.M. Etzold, Fast production of

- monolithic carbide-derived carbons with secondary porosity produced by chlorination of carbides containing a free metal phase, *Carbon* 49 (2011) 4359–4367.
- [71] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J.E. Fischer, B. Yi, H.C. Foley, M.W. Barsoum, Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size., *Nat. Mater.* 2 (2003) 591–594.
- [72] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust, Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide, *Carbon* 47 (2009) 23–29.
- [73] J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, P. Nigu, G. Svensson, Catalytic effects of metals of the iron subgroup on the chlorination of titanium carbide to form nanostructural carbon, *Carbon* 40 (2002) 1559–1564.
- [74] E. Lust, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, P. Valk, S. Sepp, E. Härk, Influence of specific surface area and microporosity-mesoporosity of pristine and Pt-nanoclusters modified carbide derived carbon electrodes on the oxygen electroreduction, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 294–303.
- [75] E. Härk, J. Nerut, K. Vaarmets, I. Tallo, H. Kurig, J. Eskusson, K. Kontturi, E. Lust, Electrochemical impedance characteristics and electroreduction of oxygen at tungsten carbide derived micromesoporous carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 176–184.
- [76] R. Jäger, P.E. Kasatkin, E. Härk, E. Lust, Oxygen reduction on molybdenum carbide derived micromesoporous carbon electrode in alkaline solution, *Electrochem. Commun.* 35 (2013) 97–99.
- [77] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [78] Z.H. Sheng, L. Shao, J.J. Chen, W.J. Bao, F. Bin Wang, X.H. Xia, Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis, *ACS Nano* 5 (2011) 4350–4358.
- [79] Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen, S. Huang, Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 236 (2013) 238–249.

- [80] F. Jaouen, S. Marcotte, J.P. Dodelet, G. Lindbergh, Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of iron acetate adsorbed on various carbon supports, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1376–1386.
- [81] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287–297.
- [82] W.Y. Wong, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, K.S. Loh, E.H. Majlan, Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 9370–9386.
- [83] Q. Liu, H. Zhang, H. Zhong, S. Zhang, S. Chen, N-doped graphene/carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* 81 (2012) 313–320.
- [84] K.A. Kurak, A.B. Anderson, Nitrogen-treated graphite and oxygen electroreduction on pyridinic edge sites, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6730–6734.
- [85] E. Claude, T. Addou, J.M. Latour, P. Aldebert, A new method for electrochemical screening based on the rotating ring disc electrode and its application to oxygen reduction catalysts, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1997) 57–64.
- [86] T. Schilling, A. Okunola, J. Masa, W. Schuhmann, M. Bron, Carbon nanotubes modified with electrodeposited metal porphyrins and phenanthrolines for electrocatalytic applications, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7597–7602.
- [87] S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, Oxygen reduction kinetics on a platinum RDE coated with a recast Nafion film, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455–1462.

TÄNUAVALDUS

Kirjutan siinkohal, et tänada Ivar Kruusenbergi ja Kaido Tammeveskit bakalaureusetöö juhendamise eest. Lisaks avaldan tänu Mati Koogile, Rando Saarele, Protima Rauwelile ja Urmas Joostile pinna koostise ja morfoloogia uuringute läbiviimise eest. Samuti avaldan tänu Sander Ratsole ja Karl-Kalev Türkile heade nõuannete eest.

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist kahel karbiidset päritolu süsinikmaterjalil, mida modifitseeriti raud- ja koobaltftalotsüaniiniga pürolüüsi käigus. Lisaks elektrokeemilistele mõõtmistele viidi materjalidega läbi ka pinna morfoloogia ja koostise uuringud. Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemustest järeldati, et kõik 3 materjali on kasutatavad anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis katoodmaterjalina. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendis saab potentsiaalselt kasutada ainult ühte uuritud materjali katoodkatalüsaatorina.

Märksõnad: hapniku redutseerumine, karbiidset päritolu süsinikmaterjalid, ftalotsüaniin, kütuseelement, pöörleva ketaselektroodi meetod

Electrochemical reduction of oxygen on iron- and cobaltphthalocyanine modified carbide-derived carbon materials

The purpose of this work was to investigate oxygen electrochemical reduction on two carbide-derived carbons, which were modified with iron- and cobaltphthalocyanine with pyrolysing. In addition to electrochemical experiments physical surface morphology and composition studies were carried out. The result of the electrochemical experiment indicated that all 3 materials studied can be used in anion exchange membrane fuel-cells as cathode catalyst. However, in proton exchange membrane fuel-cells only one of those materials can be used as a cathode material.

Keywords: oxygen reduction reaction, carbide-derived carbon, phthalocyanines, fuel cell, rotating disk electrode

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Reio Praats,

(sünnikuupäev: 04.11.1993)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hapniku elektrokeemiline redutseerumine raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel“,

mille juhendajad on Ivar Kruusenberg, PhD ja dotsent Kaido Tammeveski,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.12.16** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 26.05.16